

26



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 63 175 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 69/54**  
C 07 C 67/08  
C 08 F 120/10

⑦1 Aktenzeichen: 100 63 175.4  
⑦2 Anmeldetag: 18. 12. 2000  
④3 Offenlegungstag: 20. 6. 2002

DE 100 63 175 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:  
Martin, Friedrich-Georg, Dr., 69124 Heidelberg, DE;  
Nestler, Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;  
Schröder, Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern  
⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren Alkohol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter Erhitzen in einem Reaktor mit einer Destillationsseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt, das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Lösungsmittelrücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird.  
Das Verfahren erlaubt die Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer ohne Verwendung von Kupfersalzen als Polymerisationsinhibitoren.

DE 100 63 175 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem Alkanol.

[0002] (Meth)acrylsäureester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, die beispielsweise als Lacke, Dispersionen oder Klebstoffe Anwendung finden. Die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch säurekatalysierte Veresterung von (Meth)acrylsäure mit Alkanolen ist allgemein bekannt, siehe beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 162-169, VCH 1985. Der Bildung des Esters aus (Meth)acrylsäure und Alkanol liegt bekanntlich eine Gleichgewichtsreaktion zugrunde. Um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen, wird in der Regel ein Einsatzstoff im Überschuß eingesetzt und/oder das gebildete Veresterungswasser aus dem Gleichgewicht entfernt. Um die Abtrennung des Wassers zu beschleunigen und zu erleichtern, wird in der Regel ein organisches Lösungsmittel zugesetzt, das mit Wasser nicht mischbar ist oder ein Azeotrop mit Wasser bildet. Als Lösungsmittel werden häufig aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet, wie Pentane, Hexane, Heptane, Cyclohexan oder Toluol, siehe beispielsweise DE 20 50 678 A, DE 29 13 218 A, US 4,053,504 A, US 2,917,538 A und EP 618 187 A.

[0003] Ein großes Problem bei der Veresterung von (Meth)acrylsäure stellt die hohe Polymerisationsneigung der (Meth)acrylverbindungen aufgrund ihrer reaktiven Doppelbindungen dar. Dies gilt insbesondere, wenn die (Meth)acrylverbindungen höheren Temperaturen ausgesetzt sind, siehe beispielsweise WO 97/37962. Bei der Herstellung und der destillativen Reinigung sind die (Meth)acrylverbindungen Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen und zur Polymerisatbildung führen können. Dies hat Verschmutzung der Apparaturen, Verstopfen von Leitungen und Pumpen und die Belegung von Kolonnenböden und Wärmetauscherflächen zur Folge (fouling). Das Reinigen der Anlagen ist ein aufwendiger, teurer und umweltbelastender Vorgang, siehe DE 10 67 806 A. Außerdem wird dadurch die Ausbeute und die Verfügbarkeit der Anlagen stark reduziert.

[0004] Zur Stabilisierung werden daher in der Regel Polymerisationsinhibitoren zugesetzt, d. h. Verbindungen, welche in der Lage sind, die radikalische Polymerisation weitgehend zu unterdrücken. Zur Anwendung der (Meth)acrylverbindungen müssen die Polymerisationsinhibitoren jedoch abgetrennt werden. Bei der Herstellung von hochsiedenden (Meth)acrylverbindungen, die destillativ nicht gereinigt werden können, können nur Inhibitoren eingesetzt werden, die auf andere Weise abgetrennt werden können, beispielsweise durch Extraktion, Filtration oder Adsorption, oder die bei der Weiterverarbeitung nicht stören. So beschreibt die DE 28 38 691 A die Verwendung von Cu(I)-Oxid als Inhibitor, wobei das Cu(I)-Oxid durch Extraktion entfernt wird. Die WO 90/07487 beschreibt die Verwendung von Hydrochinon unter Zusatz von Aktivkohle zum Veresterungsgemisch. Die Aktivkohle, die nach der Veresterung abfiltriert wird, wird während der Veresterung zugesetzt, um eine durch das Hydrochinon bedingte Verfärbung des Esters zu vermeiden. Aus der DE 29 13 218 A ist die Verwendung von Phosphiten, wie Triethylphosphit, als Polymerisationsinhibitor bekannt.

[0005] Die Veresterung von (Meth)acrylsäure erfolgt im Allgemeinen in einem Reaktor, auf den eine Destillationskolonne mit Kondensator aufgesetzt ist, die dazu dient, das Wasser in Form des Azeotropes mit dem Lösungsmittel aus

dem Reaktor zu entfernen. Als Reaktor werden häufig Rührreaktoren mit Doppelwandheizung verwendet. Nachteilig ist hierbei, dass die Rührer reparaturanfällig sind und sich leicht Polymerisat auf ihnen ablagert. Außerdem sind der Reaktorgröße Grenzen gesetzt, weil die für den Wärmeübergang zur Verfügung stehende spezifische Wandfläche mit steigender Reaktorgröße abnimmt.

[0006] Weiter werden für die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern häufig Umlaufverdampfer als Reaktoren eingesetzt. Dabei treten zwar die genannten Probleme nicht auf, es ist aber erforderlich, sehr effiziente Polymerisationsinhibitoren, beispielsweise Kupfersalze, bei der Veresterung zuzusetzen. Die Kupfersalze müssen aus den (Meth)acrylsäureestern durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Das Waschwasser muß entsorgt werden, d. h. es belastet entweder das Abwasser oder die Kupfersalze müssen aufwendig aus dem Waschwasser entfernt werden, beispielsweise mit Hilfe von Ionenaustauschern, Elektrolysezellen, etc.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern zur Verfügung zu stellen, das in einem Reaktor mit externem Umlaufverdampfer durchgeführt wird und bei dem die Polymerisatbildung unterdrückt wird.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn bei der Veresterung unter Erhitzen auf Siedetemperatur der Rücklauf zumindest teilweise in den Umlaufverdampfer geleitet wird.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren Alkanol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, in einem Reaktor mit einer Destillationseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt, das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Lösungsmittelrücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird.

[0010] Bei der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Betriebsweise von Reaktor und Verdampfer handelt es sich um eine Umlaufverdampfung. Der Verdampfer wird im Folgenden somit als Umlaufverdampfer bezeichnet.

[0011] Erfindungsgemäß erfolgt die Veresterung in einem oder mehreren in Serie geschalteten Reaktoren mit externem Umlaufverdampfer. Es kann ein Zwangsumlaufverdampfer unter Verwendung einer Pumpe im Kreislauf eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man jedoch einen Selbstumlaufverdampfer (Naturumlaufverdampfer), bei dem der Kreislaufstrom ohne mechanische Hilfsmittel bewerkstelligt wird. Geeignete Umlaufverdampfer sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in R. Billet, Verdampferteknik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Beispiele für Umlaufverdampfer sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, etc.

[0012] Um die Veresterung durchzuführen, werden die Einsatzstoffe in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Hilfe des Umlaufverdampfers zum Sieden erhitzt und das bei der Veresterung gebildete Wasser wird als Azeotrop mit dem organischen Lösungsmittel abdestilliert. Dies erfolgt über eine auf den Reaktor aufgesetzte Destillationseinheit, die eine Destillationskolonne und einen Kondensator umfasst. Man verwendet Destillationskolonnen üblicher Bauart, die trennwirksame Einbauten aufweisen, beispielsweise Glocken-, Sieb- oder Dual-Flow-Böden

oder regellose oder gerichtete Packungen. Vorzugsweise verwendet man eine Destillationskolonne mit einer regellosen Packung (Schüttung aus Füllkörpern). Die Füllkörper können üblicher Gestalt sein, wie beispielsweise Raschig-, Intos- oder Pall-Ringe, Barrel- oder Intalox-Sättel, Top-Pak etc., siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 4-71 bis 4-84, VCH 1988.

[0013] Die Kondensatoren sind ebenfalls von bekannter Bauart, beispielsweise kann es sich um Röhren- oder Plattenwärmetauscher handeln. Sie werden vorzugsweise mit Wasser oder Sole betrieben.

[0014] Das Azeotrop aus dem gebildeten Wasser und dem organischen Lösungsmittel wird über die Destillationskolonne abgetrennt und anschließend im Kondensator kondensiert, wobei das Kondensat in eine Wasserphase und eine organische Phase zerfällt. Die Wasserphase wird zumindest teilweise ausgeschleust oder kann zur Gewinnung der darin enthaltenen (Meth)acrylsäure der weiteren Verarbeitung zugeführt werden. Die organische Phase stellt den Rücklauf dar und dieser wird zumindest teilweise in den Kreislauf zwischen Reaktor und Umlaufverdampfer geleitet. Vorzugsweise werden mindestens 10 Gew.-% des Rücklaufs in den Kreislauf geleitet. Dabei kann der Rücklauf in die vom Reaktor zum Umlaufverdampfer führende und den Zulauf zum Umlaufverdampfer bildende Leitung oder alternativ in den Umlaufverdampfer im Bereich des Zulaufs eingespeist werden. Nach Durchlaufen des Umlaufverdampfers wird das Reaktionsgemisch in den Reaktor zurückgeführt.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit höheren Alkanolen geeignet. Vorzugsweise jedoch ist es zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern brauchbar, die ein Molekulargewicht von >200 aufweisen. Derartige Ester können nicht mehr durch Destillation gereinigt werden. Als Alkanole können Monoalkohole und Polyalkohole zur Anwendung kommen. Vorzugsweise werden folgende Alkohole verwendet:

- C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Monoalkohole, wie 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Lauryl- oder Stearylalkohol;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-substituierte Cyclopentane und Cyclohexane, wie tert.-Butylcyclohexanol;
- C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Di-ole, wie Ethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propylenglycol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenglycol, 1,6-Hexandiol, etc. und deren Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylether;
- Polyethylen- und Polypropylenglycole, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, etc. und deren Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylether;
- Triole und höhere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, etc. oder die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether davon mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe;
- cyclischer Trimethylolpropanformalkohol (5-Ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxolan)
- die ethoxylierten und/oder propoxylierten Derivate der genannten Alkohole.

[0016] Das Äquivalentverhältnis Alkanol : (Meth)acrylsäure liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 : 0,7 bis 2.

[0017] Als saurer Veresterungskatalysator wird bevorzugt p-Toluolsulfonsäure eingesetzt. Andere brauchbare Veresterungskatalysatoren sind organische Sulfonsäuren, z. B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure, und/oder Schwefelsäure, die bevorzugt ist. Der Veresterungskatalysator kommt im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (Meth)acrylsäure und Alkanol, zur Anwendung.

[0018] Als Polymerisationsinhibitoren werden übliche Inhibitoren eingesetzt, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenol, tert.-Butylbrenzcatechin, p-Benzochinon, p-Nitrosophenol, Phenothiazin oder N-Oxylverbindungen, wie 4-Hydroxy-2, 2,6, 6-tetramethyl-1-oxylpiperidin oder Gemische davon. Die Inhibitoren werden in der Regel in einer Menge von 200 bis 2000 ppm, bezogen auf (Meth)acrylsäure und Alkanol, verwendet. Sie können gegebenenfalls unter Zugabe von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen eingesetzt werden.

[0019] Geeignete organische Lösungsmittel sind solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentane, Hexane, Heptane, Cyclohexan oder Toluol. Das Lösungsmittel kommt im Allgemeinen in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, zur Anwendung.

[0020] Die Veresterung wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise 80 bis 130°C. Die Reaktionszeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 20 Stunden, vorzugsweise 2 bis 10 Stunden. Der Druck ist nicht kritisch, man kann Unterdruck, Überdruck oder vorzugsweise Umgebungsdruck verwenden.

[0021] Zweckmäßigerweise wird nach der Veresterung das Reaktionsgemisch einer Extraktion mit Wasser und/oder einer wässrigen Alkali- oder Erdalkalilösung unterzogen. Anschließend wird das organische Lösungsmittel über eine Destillationskolonne abdestilliert. Der (Meth)acrylsäureester verbleibt zusammen mit dem Katalysator und dem Inhibitor als Rückstand und kann der weiteren Aufreinigung zugeführt werden, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, 168-169, VCH 1985 beschrieben ist. Beispielsweise können der saure Veresterungskatalysator, restliche (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls Inhibitor durch Extraktion mit Wasser entfernt werden. Der rohe Ester kann dann zur Entfernung von restlichem Lösungsmittel einem Dampfstrippen unterzogen werden.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es mit einfachen Reaktionsbehältern ohne bewegte Teile durchgeführt werden kann. Außerdem bietet das Verfahren Flexibilität hinsichtlich der Reaktorgroße. Das Verfahren verläuft schonend und mit verringerter Polymerisationsbildung. Die Verwendung von Kupfersalzen als Inhibitoren ist daher nicht erforderlich, sodass diese auch nicht mit Wasser extrahiert werden müssen, um den (Meth)acrylsäureester der weiteren Verwendung zuführen zu können. Außerdem wird der Umsatz verbessert.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren ist außer zur Herstellung von Methacrylsäureestern auch zur Herstellung von Estern anderer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Citrakonsäure, mit Alkanolen und insbesondere den obengenannten Alkanolen, brauchbar.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend unter Bezug auf die Fig. 1 erläutert.

[0025] Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und den Verfahrensablauf. Als Reaktor 1 wird ein Behälter ohne bewegte Teile eingesetzt. In den Reaktor 1 werden über die Leitungen 2 bis 6 die Einsatzstoffe (Meth)acrylsäure, Alkanol, Katalysator, organisches Lösungsmittel und Polymerisationsinhibitor gegeben. Das Reaktionsgemisch 17 wird über Leitung 15 über den Umlaufverdampfer 7, der in Form eines Rohrbündelverdampfers ausgebildet ist, im Kreislauf geführt und beheizt. Das zur Anwendung kommende Lösungsmittel bzw. das

Azeotrop aus dem bei der Veresterung gebildeten Wasser und dem Lösungsmittel wird über die Destillationskolonne 8 abgetrennt. Die Brüden werden im Kondensator 9 kondensiert und im Trennbehälter 10 aufgefangen. Im Trennbehälter 10 zerfällt das Kondensat in eine untere wässrige Schicht 11 und eine obere organische Schicht 12, die im Wesentlichen aus dem verwendeten organischen Lösungsmittel besteht. Die wässrige Schicht 11 wird zumindest teilweise aus dem Verfahren ausgetragen und kann zur Gewinnung der in der wässrigen Schicht enthaltenen (Meth)acrylsäure einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden.

[0026] Die obere organische Schicht wird über Leitung 13 in die Leitung 15 zwischen Reaktor und Umlaufverdampfer 7 eingespeist. Gewünschtenfalls wird frisches Lösungsmittel über Leitung 18 zugeführt. Gegebenenfalls wird ein Teil der oberen organischen Schicht 12 über Leitung 14 als Rücklauf auf die Destillationskolonne 8 gegeben. Nach beendeter Veresterung wird das erhaltene Reaktionsprodukt über Leitung 16 dem Reaktor 1 entnommen und der weiteren Aufarbeitung zugeführt.

#### Beispiel 1

[0027] In einem 10 l-Reaktor mit externem Naturumlauferdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Trennbehälter (Phasenscheider) wurden 172 g (Meth)acrylsäure, 9,2 g Methoxyphenol, 0,3 g Phenothiazin, 23,8 g 50%ige Phosphinsäure, 497 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1030 g Cyclohexan vorgelegt. Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Dieser bestand aus drei Rohren, jedes Rohr hatte eine Länge von 700 mm und einen Durchmesser von 9 mm. Die Vorlauftemperatur des Wärmeträgeröls betrug 150 W, der Ömlauf wurde manuell geregelt. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlauferdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 4 l/h. Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt. Nachdem das mit den Einsatzstoffen vorgelegte Wasser verdampft war, wurde eine Mischung aus 344 g (Meth)acrylsäure und 6000 g Methylpolyethylenglycol (mittleres Molgewicht 4000 g/mol) nachdosiert. Der Cyclohexanrücklauf wurde von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert und über die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf betrug 1600 g/h. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 80 Minuten auf 120 W angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 330 Minuten wurde der Versuch beendet. Insgesamt wurden 207 g wässrige Phase ausgekreist und 6890 g Rohhester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 2,6% (Meth)acrylsäure. Der Rohhester enthielt 5,4% (Meth)acrylsäure.

#### Vergleichsbeispiel 1

[0028] Das Beispiel 1 wurde wiederholt. Die Luftdosierung in den Naturumlauferdampfer wurde auf 30 l/h erhöht. Der Cyclohexanrücklauf wurde in den Reaktor dosiert. [0029] Der Reaktorinhalt war nach einer Veresterungszeit von 80 Minuten polymerisiert. [0030] Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei der Fahrweise ohne Kupfersalze die Polymerisation verhindert.

#### Beispiel 2

[0031] Es wurde die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 1 verwendet. Dabei wurden 2920 g Dipropylenglycol, 3,2 g Methoxyphenol, 6,4 g 50%ige Phosphinsäure, 311 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1730 g Cyclohexan vorge-

legt. Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Der Rohrbündelwärmetauscher bestand aus drei Rohren, jedes Rohr hatte eine Länge von 700 mm und einen Durchmesser von 9 mm. Die Vorlauftemperatur des Wärmeträgeröls betrug 150°C, der Ömlauf wurde manuell geregelt. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlauferdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 2 l/h. Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt. Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden 3240 g Acrylsäure nachdosiert. Der Cyclohexanrücklauf wurde geteilt, 800 g/h wurden von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert, die Restmenge wurde als Rücklauf auf die Destillationskolonne gepumpt und über die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Destillationskolonne betrug 1600 g/h. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 120 Minuten auf 9500 angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 510 Minuten wurde der Versuch beendet. Insgesamt wurden 933 g wässrige Phase ausgekreist und 7000 g Rohhester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 8,9% Acrylsäure. Der Rohhester enthielt 6,2% Acrylsäure. Die ausgekreiste Wassermenge entsprach 94% der Theorie.

#### Vergleichsbeispiel 2

[0032] Das Beispiel 2 wurde wiederholt. Zusätzlich wurden 11,6 g 18%ige Kupfersulfatlösung vorgelegt. Es wurde kein Cyclohexan in den Naturumlauferdampfer dosiert.

[0033] Nach einer Veresterungsdauer von 510 Minuten wurde der Versuch beendet. Insgesamt wurden 822 g wässrige Phase ausgekreist und 6990 g Rohhester erhalten. Die ausgekreiste wässrige Phase enthielt 7,4% Acrylsäure. Der Rohhester enthielt 7,9% Acrylsäure. Die ausgekreiste Wassermenge entsprach 82% der Theorie.

[0034] Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren den Umsatz verbessert.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung der (Meth)acrylsäure mit einem höheren A1-kanol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter Erhitzen in einem Reaktor mit einer Destillationseinheit, die eine Kolonne und einen Kondensator umfasst, zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, wobei der Inhalt des Reaktors über einen externen Verdampfer im Kreislauf geführt und zum Siedepunkt erhitzt, das Azeotrop abdestilliert wird, wobei das organische Lösungsmittel den Rücklauf bildet und zumindest ein Teil des Lösungsmittelrücklaufs in den Kreislauf zwischen Reaktor und Verdampfer geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Lösungsmittelrücklauf vollständig in den Umlaufverdampfer geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Lösungsmittelrücklauf in den Zulauf zum Umlaufverdampfer oder direkt im Bereich des Zulaufs in den Umlaufverdampfer geleitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man einen Selbstumlauferdampfer verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Alkanol verwendet, das einen (Meth)acrylsäureester mit einem Molekulargewicht

von >200 ergibt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man ein Alkanol verwendet, das ausgewählt ist unter Laurylalkohol, Stearylalkohol, tert.-Butylcyclohexanol, Ethyldiglycol, cyclischem Trimethylolpropanformalkohol, 1,6-Hexandiol, einem Polyethylen- oder Polypropylenglycol oder einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkylether davon, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und den ethoxylierten und/oder propoxylierten Verbindungen davon.

10

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**Fig. 1**

